

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. November 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/094531 A1

554190

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 83/16,  
C09D 183/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003754

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. April 2004 (08.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 18 234.9 22. April 2003 (22.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brünigstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FALK, Uwe [DE/DE];  
Lönsstrasse 8, 63486 Bruchköbel (DE). AHRENS, Hen-  
drik [DE/DE]; Neu-Zeilsheim 89, 65931 Frankfurt am  
Main (DE).

(74) Anwalt: MIKULECKY, Klaus; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

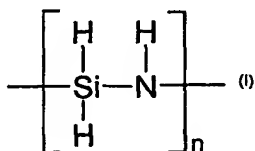
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF POLYSILAZANE FOR THE PRODUCTION OF HYDROPHOBICALLY AND OLEOPHOBICALLY MOD-  
IFIED SURFACES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYSILAZAN ZUR HERSTELLUNG VON HYDROPHOB- UND OLEOPHOB-  
MODIFIZIERTEN OBERFLÄCHEN



(57) Abstract: The invention relates to the use of a polysilazane solution which contains a polysi-  
lazane of formula (I), wherein n is measured in such a manner that the polysilazane has an average  
value molecular weight of between 150 - 150.000 g/mol, also containing a solvent and a catalyst, as  
a base for the coating of a surface with fluorosilanes or condensates containing fluorine

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Polysilazanlösung,  
die ein Polysilazan der Formel (I), worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres

Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, sowie ein Lösemittel und einen Katalysator enthält, als Grundierung für die  
Beschichtung einer Oberfläche mit Fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten.

WO 2004/094531 A1

## Beschreibung

Verwendung von Polysilazan zur Herstellung von hydrophob- und oleophobmodifizierten Oberflächen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrophob- und oleophobmodifizierten Oberflächen mittels Polysilazan als grundierender Beschichtung für ein anschließendes Auftragen von fluorhaltigen Komponenten.

- 10 Auf hydrophob- und oleophobmodifizierten Oberflächen können öl- und wasserlösliche Verschmutzungen schlecht haften und lassen sich leicht durch Wasser und milde Reinigungsmittel entfernen. Weiterhin bildet Wasser auf hydrophob- und oleophobmodifizierten Oberflächen Tropfen mit großen Kontaktwinkeln, die abperlen und keine Kalkflecken zurücklassen. In jüngster Zeit  
15 werden derartige Beschichtungssysteme mit Easy-to-clean-Effekt auch kommerziell genutzt.

- Easy-to-Clean-Beschichtungen sind üblicherweise nicht selbstreinigend, sondern vermindern das Anhaften von Schmutz und erleichtern die Reinigung der  
20 Oberfläche. Sie tragen zur Schonung der Umwelt bei, da auf aggressive Reinigungsmittel verzichtet werden kann und statt dessen milde und neutrale Reinigungsmittel zum Einsatz kommen können. Allgemein hat sich die Messung des Kontaktwinkels als Maß für den Easy-to-clean-Effekt durchgesetzt. Je höher der Kontaktwinkel eines Wassertropfens gegenüber die Oberfläche ist, desto  
25 größer ist die Abperlwirkung von Wassertropfen und um so geringer ist die Bildung von Kalkflecken.

- US-5 997 943 beschreibt die Verwendung von Fluorsilanen (fluorhaltige Alkoxysilane) auf Glas in Mischungen mit organischen Lösemitteln, Säuren und  
30 Wasser. Die beschriebenen Fluorsilane werden mit anderen Organosilanen gemischt und in geeigneten Lösemitteln gelöst. Durch die Zugabe von Säuren wie Essigsäure oder Schwefelsäure wird die Hydrolyse der Silane aktiviert. Sobald diese Lösung auf die silikatische Oberfläche gebracht wird, reagieren die Silane

- mit der Oberfläche und werden kovalent gebunden. Durch diese Beschichtung erhöht sich der Kontaktwinkel der Wassertropfen auf der Glasoberfläche von üblicherweise 50 – 60° auf 100 – 110°. Typische Fluorsilane sind beispielsweise C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-Alkylethyltriethoxysilan, C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-Alkylethyltriethoxysilan, C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>-
- 5 Alkylethyltriethoxysilan und C<sub>12</sub>F<sub>25</sub>-Alkylethyltriethoxysilan und die entsprechenden Methoxy-, Propoxy-, Butoxy- und Methoxyethoxy-, Methoxydiethoxy- und Methoxytriethoxyverbindungen.
- Die Perfluoralkylgruppen erhöhen den Kontaktwinkel von Wasser und
- 10 Kohlenwasserstoffen auf der beschichteten Oberfläche und vermindern das Anhaften von organischen und anorganischen Verunreinigungen, beispielsweise von Fetten, Kalk und Kalkseifen. Fluorsilane eignen sich als Easy-to-Clean-Beschichtungsmittel auf silikatischen Oberflächen.
- 15 EP-A-0 846 715 beschreibt die Herstellung von fluorhaltigen Kondensaten aus Perfluoralkylethyltrialkoxysilanen unter Verwendung von organischen Säuren als Hydrolysekatalysator. In dieser Offenlegungsschrift werden fluorhaltige Kondensate durch teilweise Kondensation von Perfluoralkylethyltrialkoxysilanen hergestellt. Dazu werden die oben beschriebenen Fluorsilane und weitere
- 20 Organosilane mit einer unter stöchiometrischen Menge Wasser durch Ansäuern mit Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure zur Hydrolyse gebracht und es ergeben sich fluorhaltige Kondensate, die kolloiddispers in einem Lösemittel, beispielsweise Ethanol oder Isopropanol gelöst sind. Fluorhaltige Kondensate lassen sich ebenfalls zur Beschichtung von silikatischen Oberflächen einsetzen.
- 25 Sobald das Lösemittel (Ethanol, Isopropanol) verdunstet, reagieren die fluorhaltigen Kondensate mit der Oberfläche und bilden kovalente Bindungen. Die fluorhaltigen Kondensate eignen sich für Easy-to-Clean-Beschichtungen und zeigen eine höhere Lagerbeständigkeit gegenüber Lösungen von Fluorsilanen sowie eine höhere Scheuer- und Waschbeständigkeit der Beschichtung.
- 30 EP-A-0 846 716 beschreibt die Kombination von Fluorsilanen mit anderen Organosilanen zur Herstellung von Organopolysiloxanen in Lösemittelgemischen aus Wasser und Alkoholen.

Werden silikatische Oberflächen wie Glas und Keramik oder Oberflächen aus Metalloxiden mit Fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten beschichtet, so reagieren diese mit den Oxiden der Oberfläche und werden kovalent gebunden. Aufgrund der chemischen Bindung zwischen dem Substrat und dem Fluorsilan  
5 oder fluorhaltigen Kondensat werden die hydrophoben und oleophoben fluorhaltigen Substituenten dauerhaft auf der Oberfläche fixiert, und ihre Wirkungen bleiben erhalten.

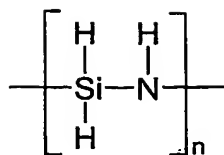
Nachteilig ist, dass Fluorsilane oder fluorhaltige Kondensate nicht mit Oberflächen  
10 reagieren, die keine Oxid- oder Hydroxidgruppen enthalten. Beispielsweise lassen sich Metalle, Kunststoffe, Lacke und Harze mit Hilfe der Fluorsilane oder fluorhaltigen Kondensate nicht mit einem permanenten hydrophoben und oleophoben Effekt ausrüsten.

Ein weiterer Nachteil ist die relativ kleine Teilchengröße der Fluorsilane oder  
15 fluorhaltigen Kondensate. Auf stark saugenden Oberflächen oder Oberflächen mit großen Poren diffundieren die Fluorsilane oder fluorhaltigen Kondensate in das Substrat, ohne die Oberfläche ausreichend mit einem "Easy-to-clean-Effekt" zu belegen.

20 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich ist, Metalle, Kunststoffe, Lacke, Harze und poröse Oberflächen mit einem permanenten hydrophoben und oleophoben Effekt zu versehen.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man poröse Oberflächen durch Vorbehandlung mit Polysilazanlösungen mit einem permanenten hydrophoben und oleophoben Effekt versehen kann.

30 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Polysilazanlösung, die ein Polysilazan der Formel 1



worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, sowie ein Lösemittel und  
5 einen Katalysator enthält, als Grundierung für die Beschichtung einer Oberfläche mit Fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer mit fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten beschichteten Oberfläche, indem man  
10 die unbeschichtete Oberfläche in einem ersten Schritt mit einer Zusammensetzung in Kontakt bringt, welche ein Polysilazan der Formel 1, ein Lösemittel und einen Katalysator enthält, und die im ersten Schritt erhaltene Oberfläche dann in einem zweiten Schritt mit Fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten in Kontakt bringt. Vorzugsweise lässt man nach dem ersten Schritt  
15 das Lösemittel verdunsten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine beschichtete Oberfläche, erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren.

20 Das Molekulargewicht des Polysilazans liegt vorzugsweise zwischen 300 und 10.000, insbesondere zwischen 600 und 3000 g/mol.

Die Polysilazanlösung enthält vorzugsweise 0,001 bis 35, insbesondere 0,5 bis 5 und speziell 1 bis 3 Gew.-% des Polysilazans, 0,00004 bis 3,5, insbesondere 0,02  
25 bis 0,5 und speziell 0,04 bis 0,3 Gew.-% des Katalysators und Lösemittel ad 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Lösung.

Katalysatoren ermöglichen die Umwandlung von Polysilazan in Siliziumdioxid bei niedrigen Temperaturen, insbesondere bei Raumtemperatur. Der Katalysator wird  
30 vorzugsweise in Mengen von 0,1 – 10 % bezogen auf das Gewicht des

Polysilazans eingesetzt.

Geeignete Katalysatoren sind N-heterozyklische Verbindungen, wie  
1-Methylpiperazin, 1-Methylpiperidin, 4,4'-Trimethyldipiperidin,  
5 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin), Diazobizyklo-(2,2,2)oktan, cis-2,6-Dimethylpiperazin.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Mono-, Di- und Trialkylamine wie  
Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Phenylamin, Diphenylamin und  
10 Triphenylamin, DBU (1,8-Diazabizyklo(4,5,0)-7-undecen), DBN (1,5-Diazabizyklo(4,3,0)-5-nonen), 1,5,9-Triazazyklododekan und 1,4,7-Triazazyklononan.

Weitere geeignete Katalysatoren sind organische und anorganische Säuren wie  
15 Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Maleinsäure, Stearinsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorsäure und hypochlorige Säure.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallcarboxylate der allgemeinen Formel  
20  $(RCOO)_nM$  von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen oder alizyklischen  $C_1$ - $C_{22}$  Carbonsäuren und Metallionen wie Ni, Ti, Pt, Rh, Co, Fe, Ru, Os, Pd, Ir, und Al; n ist die Ladung des Metallions.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Acetylacetonat-Komplexe von Metallionen  
25 wie Ni, Pt, Pd, Al und Rh.

Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallpulver wie Au, Ag, Pd oder Ni mit einer Partikelgröße von 20 bis 500 nm.

30 Weitere geeignete Katalysatoren sind Peroxide wie Wasserstoffperoxid, Metallchloride und metallorganische Verbindungen wie Ferrocene und Zirconocene.

Das Lösemittel ermöglicht die Herstellung von Lösungen des Polysilazans und des Katalysators mit einer ausreichend langen Lagerzeit ohne Bildung von Silanen, Wasserstoff oder Ammoniak. Geeignete Lösemittel sind aromatische, zyklische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe und Ether.

5

Geeignete Lösemittel sind beispielsweise aliphatische, aromatische und zyklische Kohlenwasserstoffe und Dibutylether.

10

Mit der beschriebenen Polysilazanlösung lässt sich eine große Auswahl an Substratoberflächen beschichten. Geeignete Substrate sind

15

- Metalle, wie z.B. Eisen, Edelstahl, Zink, Aluminium, Nickel, Kupfer, Magnesium, und deren Legierungen, Silber und Gold,
- Kunststoffe, wie z.B. Polymethylmethacrylat, Polyurethan, Polycarbonat, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polyimide, Polyamide, Epoxy-Harze, ABS-Kunststoff, Polyethylen, Polypropylen, Polyoxymethylen,
- poröse mineralische Materialien, wie Beton, Tonziegel, Marmor, Basalt, Asphalt, Lehm, Terrakotta
- Lackoberflächen wie z.B. Kunststoffdispersionsfarben, Acryllacke, Epoxylacke, Melaminharze, Polyurethanharze und Alkydlacke und
- organische Materialien, wie Holz, Leder, Pergament, Papier und Textilien.

20

Zur Verfahrensbeschleunigung kann in einer bevorzugten Ausführungsform die Polysilazanlösung mit einer wässrigen Tensidlösung aufgebracht werden.

25

Bevorzugte Tenside sind Alkansulfonate, Betaine, Alkylethoxylate und Ethersulfate. Die Tensidlösung enthält vorzugsweise 0,1 – 5 % Tenside und wird auf die mit Polysilazan beschichtete Oberfläche aufgebracht, entweder durch Tauchen oder durch Wischen oder Sprühen.

30

Durch die Reaktion von perfluoralkylgruppenhaltigen Verbindungen mit der im ersten Schritt des Verfahrens erhaltenen Oberfläche gelingt eine Hydrophob- und Oleophobausrüstung mit Easy-to-Clean-Eigenschaften. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser erreicht dann Werte von  $>90^\circ$ , insbesondere  $>110^\circ$ .

- perfluoralkylgruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise  $C_6F_{13}$ -  
Alkylethyltriethoxysilan,  $C_8F_{17}$ -Alkylethyltriethoxysilan,  $C_{10}F_{21}$ -  
Alkylethyltriethoxysilan und  $C_{12}F_{25}$ -Alkylethyltriethoxysilan und die entsprechenden  
Methoxy-, Propoxy-, Butoxy- und Methoxyethoxy-, Methoxydiethoxy- und  
5 Methoxytriethoxyverbindungen und fluorhaltigen Kondensate sein.

- Damit werden permanente „Easy-to-clean-Effekte“ auch auf bislang nicht in dieser  
Weise ausrüstbaren Untergründen leicht verfügbar. Vorteilhaft ist auch die  
Möglichkeit, mit Hilfe der Polysilazan-Beschichtung stark saugende und poröse  
10 Untergründe zu versiegeln.

- Als Lösungsmittel eignen sich Mono- und Polyalkylenglykoldialkylether (Glymes)  
oder Mischungen aus Mono- und Polyalkylenglykoldialkylethern mit aliphatischen,  
zyklischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

- 15 Die Molekülmassenbestimmung des Polysilazans erfolgt für die Zwecke dieser  
Erfindung mittels Dampfdruckosmometrie.

## Beispiele

- 20 Beispiele für die Zusammensetzung geeigneter Polysilazanlösungen werden im  
folgenden gegeben (Angaben in Gew.-%):

### Lösung 1

- 25 20 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol  
0,8 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)  
79,2 % Xylol

### Lösung 2

- 30 5 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol  
0,2 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)  
19,8 % Xylol



75 % Kohlenwasserstoffgemisch, aromatenhaltig (<sup>®</sup>Pagasol AN 45 von ExxonMobil)

#### Lösung 3

- 5    1 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol  
     0,04 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)  
     3,96 % Xylol  
     95 % Kohlenwasserstoffgemisch, aromatenhaltig (<sup>®</sup>Pagasol AN 45 von ExxonMobil)

10

#### Lösung 4

- 5 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol  
     0,2 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)  
     19,2 % Xylol  
15    75 % Kohlenwasserstoffgemisch, aromatenhaltig (<sup>®</sup>Varsol 40 von ExxonMobil)

#### Lösung 5

- 1 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol  
     0,04 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)  
20    3,96 % Xylol  
     95 % Kohlenwasserstoffgemisch, aromatenhaltig (<sup>®</sup>Varsol 40 von ExxonMobil)

#### Lösung 6

- 5 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol  
25    0,2 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)  
     19,8% Xylol  
     75 % Dipropylenglykoldimethylether

#### Lösung 7

- 30    1 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol  
     0,04 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)  
     3,96 % Xylol  
     95 % Dipropylenglykoldimethylether

## Lösung 8

5 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol

0,2 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)

19,8 % Xylol

5 20 % Dipropylenglykoldimethylether

55 % Kohlenwasserstoffgemisch, aromatenarm (Exxsol D 40 von ExxonMobil)

## Lösung 9

1 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol

10 0,04 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)

3,96 % Xylol

20 % Dipropylenglykoldimethylether

75 % Kohlenwasserstoffgemisch, aromatenarm (Exxsol D 40 von ExxonMobil)

## 15 Lösung 10

0,2 % Polysilazan mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 g/mol

0,008 % 4,4'-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin)

0,792 % Xylol

20 % Dipropylenglykoldimethylether

20 79 % Kohlenwasserstoffgemisch, aromatenarm (Exxsol D 40 von ExxonMobil)

Die folgenden Beispiele sollen die Verwendung einer Polysilazanlösung zur grundierenden Beschichtung und das anschließende Aufbringen von fluorhaltigen Komponenten näher beschreiben.

25

Beispiel 1: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Stahlblech

Ein Blech aus rostfreiem Stahl wurde mit einer 1 %igen Polysilazanlösung (Lösung 3) beschichtet, wobei etwa 8 ml/m<sup>2</sup> der Lösung auf der Oberfläche mit einem

30 Viskosevliestuch gleichmäßig verteilt werden, bis das Lösemittel verdampft ist. Der Auftrag mit der Polysilazanlösung wurde einmal wiederholt. Anschließend wurde das mit Polysilazan beschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Lösung eines fluorhaltigen Kondensates beschichtet (<sup>®</sup>Nano-E2C 200 von Fa. Nanogate,

Saarbrücken). Der Auftrag betrug  $8 \text{ ml/m}^2$  und erfolgte gleichmäßig durch manuelle Verteilung mit einem Viskosevlies­tuch. Zur Kondensation des fluorhaltigen Kondensates wird was Stahlblech bei  $260^\circ\text{C}$  für 1 Stunde ausgehärtet. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug vor dem  
5 Beschichten  $74^\circ$  und nach dem Beschichten  $110^\circ$ .

In einem zweiten Versuch wurde das mit Polysilazan beschichtete Stahlblech mit einer wässrigen Tensidlösung behandelt. Der Wet­ting Promotor, der zu Herstellung der wässrigen Tensidlösung verwendet wird, hatte die folgende

10 Zusammensetzung:

®Hostapur SAS 30	28 %
®Genagen CA 050	3,6 %
®Genapol UD 080	5 %
Propylenglykol	3 %
15 Natriumbenzoat	0,3 %
Zitronensäure	zur Einstellung von pH 6
Entmineral. Wasser	Rest

2 ml/l des Wet­ting Promotors wurden zur Herstellung der Tensidlösung in Wasser gelöst. Die Tensidlösung wurde auf das mit Polysilazan beschichtete Stahlblech  
20 aufgetragen, anschließend mit entmineralisiertem Wasser gespült und getrocknet. Auf das trockene Stahlblech wurde die Lösung des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol aufgetragen (®Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken), wobei zweimal  $8 \text{ ml/m}^2$  gleichmäßig mit einem Viskosevlies­tuch auf der Oberfläche verteilt wurden bis das Isopropanol verdunstet war. Das fluorhaltige Kondensat  
25 härtete bei Raumtemperatur aus und wurde permanent auf dem Stahlblech gebunden. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug nach dem Beschichten  $109^\circ$ .

Beispiel 2: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Zinkblechen

30

Ein Zinkblech wurde wie in Beispiel 1 beschrieben zweimal mit einer 1 %igen Lösung Polysilazan (Lösung 3) manuell beschichtet. Anschließend wurden zweimal  $8 \text{ ml/m}^2$  des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol (®Nano-E2C 110

von Fa. Nanogate, Saarbrücken) aufgetragen und bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die hydrophobe und oleophobe Beschichtung konnte permanent auf dem Zinkblech gebunden werden. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug vor dem Beschichten mit Polysilazan 63° und nach dem Beschichten mit dem fluorhaltigen Kondensat 108°.

#### Beispiel 3: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Polycarbonat-Kunststoffplatten

2 mm dicke Platten aus Polycarbonat wurden zweimal mit einer 1 %igen Polysilazanlösung (Lösung 3) beschichtet. Dazu wurden 8 ml/m<sup>2</sup> mit einem Viskosevliestuch verteilt bis das Lösemittel verdunstete. Anschließend wurde zweimal mit 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol beschichtet (®Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken). Der Auftrag erfolgte ebenfalls mit einem Viskosevliestuch bis das Isopropanol verdunstete. Die Härtung erfolgte bei Raumtemperatur. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug vor dem Beschichten mit Polysilazan 76° und nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat 115°.

#### Beispiel 4: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Polyethylenterephthalat

PET-Folie wurde zweimal mit einer 1 %igen Polysilazanlösung (Lösung 3) beschichtet. Dazu wurden 8 ml/m<sup>2</sup> mit einem Viskosevliestuch verteilt bis das Lösemittel verdunstete. Anschließend wurde zweimal mit 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol beschichtet (®Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken). Der Auftrag erfolgte ebenfalls mit einem Viskosevliestuch bis das Isopropanol verdunstete. Die Härtung erfolgte bei Raumtemperatur. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug vor dem Beschichten mit Polysilazan 17° und nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat 115°.

#### Beispiel 5: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Automobillacken

Ein Automobillack wurde zweimal mit einer 1 %igen Polysilazanlösung (Lösung 3) beschichtet. Dazu wurden jeweils 8 ml/m<sup>2</sup> mit einem Viskosevliestuch verteilt bis

das Lösemittel verdunstete. Anschließend wurden zweimal 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol aufgetragen (<sup>®</sup>Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken). Der Auftrag erfolgte mit einem Viskosevliesstuch bis das Isopropanol verdunstete. Nach der Beschichtung ist die Oberfläche deutlich  
5 hydrophob. Wassertropfen perlen rasch ab.

#### Beispiel 6: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Messing

Ein Messingblech wurde zweimal mit einer 1 %igen Polysilazanlösung (Lösung 3)  
10 beschichtet. Der Verbrauch betrug pro Beschichtungsschritt 8 ml/m<sup>2</sup>. Nach 10 Minuten wurde die Polysilazanschicht mit einer wässrigen Tensidlösung aus Beispiel 1 behandelt und zu Siliziumdioxid umgewandelt. Anschließend wurden zweimal 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol (<sup>®</sup>Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken) aufgetragen. Der Kontaktwinkel von destilliertem  
15 Wasser betrug vor der Polysilazanbeschichtung 78°. Nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat betrug der Kontaktwinkel 115°.

In einer anderen Variante erfolgte die Hydrophob- und Oleophobierung mit einer Fluorsilanlösung in Isopropanol und Wasser. Dazu wurde folgende Lösung  
20 angesetzt:

2 % C<sub>6</sub>-Perfluoralkylethyltriethoxysilan

88 % Isopropanol

0,6 % Eisessig

9,4 % entmineralisiertes Wasser

25

Das mit Polysilazan beschichtete Messingblech wurde zweimal mit 8 ml/m<sup>2</sup> dieser Fluorsilanlösung behandelt. Die Lösung wurde manuell gleichmäßig mit einem Viskosevliesstuch verteilt, bis die flüchtigen Bestandteile verdunstet sind. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug nach der Fluorsilanbeschichtung  
30 124°.

### Beispiel 7: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Kupferblechen

Ein Kupferblech wurde wie in Beispiel 6 mit Polysilazan beschichtet und zur Umwandlung in Siliziumdioxid mit der wässrigen Tensidlösung aus Beispiel 1 behandelt. Anschließend wurden zweimal 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol (<sup>®</sup>Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken) aufgetragen. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug vor der Polysilazanbeschichtung 82°. Nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat betrug der Kontaktwinkel 114°. Alternativ zum fluorhaltigen Kondensat wurde die in Beispiel 6 beschriebene Lösung des C<sub>6</sub>-Perfluoralkylethyltriethoxysilan in Isopropanol/Wasser zur Beschichtung verwendet. Nach zweimaligem Auftrag von 8 ml/m<sup>2</sup> der Fluorsilanlösung wurde ein Kontaktwinkel von destilliertem Wasser von 125° gemessen.

### 15 Beispiel 8: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Edelstahlblechen

Ein Edelstahlblech wurde wie in Beispiel 6 mit Polysilazan beschichtet und zur Umwandlung in Siliziumdioxid mit der wässrigen Tensidlösung aus Beispiel 1 behandelt. Anschließend wurden zweimal 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol (<sup>®</sup>Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken) aufgetragen. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug vor der Polysilazanbeschichtung 73°. Nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat betrug der Kontaktwinkel 108°. Alternativ zum fluorhaltigen Kondensat wurde die in Beispiel 6 beschriebene Lösung des C<sub>6</sub>-Perfluoralkylethyltriethoxysilan in Isopropanol/Wasser zur Hydrophob- und Oleophobbeschichtung verwendet. Nach zweimaligem Auftrag von 8 ml/m<sup>2</sup> der Fluorsilanlösung wurde ein Kontaktwinkel von destilliertem Wasser von 115° gemessen.

### 30 Beispiel 9: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Aluminiumblechen

Ein Aluminiumblech wurde wie in Beispiel 6 mit Polysilazan beschichtet und zur Umwandlung in Siliziumdioxid mit der wässrigen Tensidlösung aus Beispiel 1 behandelt. Anschließend wurden zweimal 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates

in Isopropanol (<sup>®</sup>Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken) aufgetragen. Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser betrug vor der Polysilazanbeschichtung 78°. Nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat betrug der Kontaktwinkel 112°. Alternativ zum fluorhaltigen Kondensat wurde die in Beispiel 6 beschriebene Lösung des C<sub>6</sub>-Perfluoralkylethyltriethoxysilan in Isopropanol/Wasser zur Hydrophob- und Oleophobbeschichtung verwendet. Nach zweimaligem Auftrag von 8 ml/m<sup>2</sup> der Fluorsilanlösung wurde ein Kontaktwinkel von destilliertem Wasser von 120° gemessen.

10 Beispiel 10: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Polypropylen, melaminharzbeschichtete Spanholzplatte und Laminatboden

Eine Polypropylenplatte, eine melaminharzbeschichtete Spanholzplatte und eine Laminatbodenplatte wurden wie in Beispiel 6 mit Polysilazan beschichtet.

15 Anschließend wurden zweimal 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol (<sup>®</sup>Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken) aufgetragen. Alternativ zum fluorhaltigen Kondensat wurde die in Beispiel 6 beschriebene Fluorsilanlösung zur Hydrophob- und Oleophobbeschichtung verwendet und zweimal 8 ml/m<sup>2</sup> aufgetragen. Folgende Kontaktwinkel von destilliertem Wasser wurden gemessen:

Polypropylen

vor der Polysilazanbeschichtung: 100°

nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat: 112°

25 nach der Beschichtung mit der Fluorsilanlösung: 128°

Melaminharz-beschichtete Spanholzplatte

vor der Polysilazanbeschichtung: 77°

nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat: 127°

30 nach der Beschichtung mit der Fluorsilanlösung: 122°

Laminatboden

vor der Polysilazanbeschichtung: 40°

nach der Beschichtung mit dem fluorhaltigen Kondensat: 115°

nach der Beschichtung mit der Fluorsilanlösung: 122°

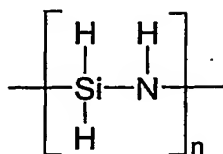
Beispiel 11: "Easy-to-clean-Beschichtung" von Polycarbonat-Radkappen

- 5 Wie in Beispiel 6 beschrieben wurden Radkappen aus Polycarbonat zweimal mit 8 ml/m<sup>2</sup> der Polysilazanlösung (Lösung 3) beschichtet und anschließend mit der wässrigen Tensidlösung aus Beispiel 1 behandelt. Dann wurde die Radkappe aus Polycarbonat zweimal mit 8 ml/m<sup>2</sup> des fluorhaltigen Kondensates in Isopropanol (®Nano-E2C 110 von Fa. Nanogate, Saarbrücken) beschichtet. Alternativ wurden
- 10 zweimal 8 ml/m<sup>2</sup> der Fluorsilanlösung aus Beispiel 6 zur Beschichtung verwendet. Der Kontaktwinkel konnte wegen der Krümmung der Radkappe nicht bestimmt werden. Die Oberfläche ist jedoch deutlich hydrophob und Wassertropfen perlt leicht ab.



## Patentansprüche

1. Verwendung einer Polysilazanlösung, die ein Polysilazan der Formel 1



5

worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, sowie ein Lösemittel und einen Katalysator enthält, als Grundierung für die Beschichtung einer Oberfläche mit Fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten.

10

2. Verwendung nach Anspruch 1, worin die Polysilazanlösung 0,001 bis 35 Gew.-% des Polysilazans enthält.

3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Polysilazanlösung 0,00004 bis 3,5 Gew.-% des Katalysators enthält.

15

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin der Katalysator ausgewählt ist aus N-heterozyklischen Verbindungen, Mono-, Di- und Trialkylaminen, organischen und anorganischen Säuren, Metallcarboxylaten der allgemeinen Formel  $(\text{RCOO})_n\text{M}$  von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen oder alizyklischen Carbonsäuren mit  $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_{22}$  und Metallionen M mit der Ladung n, Acetylacetonat-Komplexen von Metallionen, Metallpulvern mit einer Partikelgröße von 20 bis 500 nm, Peroxiden, Metallchloriden und metallorganischen Verbindungen.

20

25

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin das Lösemittel ausgewählt ist aus aromatischen, zyklischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierte Kohlenwasserstoffen und Ethern.

30

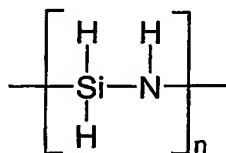
6. Verfahren zur Herstellung einer mit Fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten beschichteten Oberfläche, indem man die unbeschichtete Oberfläche in einem ersten Schritt mit einer Zusammensetzung in Kontakt bringt, welche ein Polysilazan der Formel 1, ein Lösemittel und einen Katalysator enthält, und die im ersten Schritt erhaltene Oberfläche dann in einem zweiten Schritt mit Fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten in Kontakt bringt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die perfluoralkylgruppenhaltige Verbindung aus  $C_6F_{13}$ -Alkylethyltriethoxysilan,  $C_8F_{17}$ -Alkylethyltriethoxysilan,  $C_{10}F_{21}$ -Alkylethyltriethoxysilan und  $C_{12}F_{25}$ -Alkylethyltriethoxysilan und die entsprechenden Methoxy-, Propoxy-, Butoxy- und Methoxyethoxy-, Methoxydiethoxy- und Methoxytriethoxyverbindungen ausgewählt ist.
8. Beschichtete Oberfläche, erhältlich durch das Verfahren gemäß Anspruch 6 und/oder 7.

## Zusammenfassung

Verwendung von Polysilazan zur Herstellung von hydrophob- und oleophobmodifizierten Oberflächen

5

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Polysilazanlösung, die ein Polysilazan der Formel 1



(I)

- 10 worin n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, sowie ein Lösemittel und einen Katalysator enthält, als Grundierung für die Beschichtung einer Oberfläche mit Fluorsilanen oder fluorhaltigen Kondensaten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003754

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08L83/16 C09D183/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 825 231 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 25 February 1998 (1998-02-25) claims; examples	1-8
P, A	EP 1 398 359 A (CLARIANT INT LTD) 17 March 2004 (2004-03-17) claims; examples	1-8
E	WO 2004/039904 A (CLARIANT INT LTD ; DIERDORF HUBERT (DE); LIEBE HUBERT (DE); FUNAYAMA O) 13 May 2004 (2004-05-13) claims; examples	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2004

Date of mailing of the international search report

05/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003754

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0825231	A	25-02-1998	DE 69703770 D1	01-02-2001
			DE 69703770 T2	12-07-2001
			EP 0825231 A2	25-02-1998
			JP 10140087 A	26-05-1998
			US 5885654 A	23-03-1999
EP 1398359	A	17-03-2004	BR 0205105 A	17-06-2003
			CA 2415288 A1	07-11-2002
			EP 1398359 A1	17-03-2004
			CN 1462301 T	17-12-2003
			WO 02088269 A1	07-11-2002
			US 2003164113 A1	04-09-2003
WO 2004039904	A	13-05-2004	WO 2004039904 A1	13-05-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003754

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L83/16 C09D183/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 825 231 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Ansprüche; Beispiele	1-8
P, A	EP 1 398 359 A (CLARIANT INT LTD) 17. März 2004 (2004-03-17) Ansprüche; Beispiele	1-8
E	WO 2004/039904 A (CLARIANT INT LTD ; DIERDORF HUBERT (DE); LIEBE HUBERT (DE); FUNAYAMA O) 13. Mai 2004 (2004-05-13) Ansprüche; Beispiele	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003754

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0825231	A	25-02-1998	DE 69703770 D1 01-02-2001
		DE 69703770 T2 12-07-2001	
		EP 0825231 A2 25-02-1998	
		JP 10140087 A 26-05-1998	
		US 5885654 A 23-03-1999	
EP 1398359	A	17-03-2004	BR 0205105 A 17-06-2003
		CA 2415288 A1 07-11-2002	
		EP 1398359 A1 17-03-2004	
		CN 1462301 T 17-12-2003	
		WO 02088269 A1 07-11-2002	
		US 2003164113 A1 04-09-2003	
WO 2004039904	A	13-05-2004	WO 2004039904 A1 13-05-2004